



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06328866 A**(43) Date of publication of application: **29.11.94**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/38**  
**B44C 1/17**
(21) Application number: **05144427**(22) Date of filing: **25.05.93**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**
(72) Inventor: **EGUCHI HIROSHI**  
**KAFUKU MASAOKI**  
**TAKIGUCHI RYOHEI**
(54) **HEAT TRANSFER SHEET**

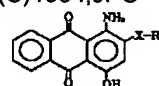
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a full color image having high saturation, excellent color reproducibility and the like by a method wherein a mixture of specified anthraquinone-based dye, polymethine dye and yellow dye is employed as magenta dye in dye bearing layer.

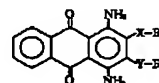
**CONSTITUTION:** The heat transfer sheet concerned consists of base material sheet and dye bearing layer, which is placed on one side of the base material sheet. Magenta dye in the dye bearing layer is made of mixture of at least one kind of anthraquinone-based dyes expressed by the formulae I-II, at least one kind of polymethine dye expressed by the formula III and at least one kind of yellow dye expressed by the formulae IV-VI. In formulae I and II, X and Y represent-S-, -O-, -SO-, while R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> represent substituted and non-substituted alkyl group, cycloalkyl group, aryl group and allyl group. Further, in the formula III, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> represent substituted and non-substituted alkyl group, R<sub>7</sub> represents substituted and non-substituted aryl group and aromatic heterocyclic group, R<sub>8</sub> represents substituted and non-substituted alkyl group and cycloalkyl group and R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub> in

NR<sub>9</sub> R<sub>10</sub> represent substituted and non-substituted alkyl carbonyl group and aryl carbonyl group.

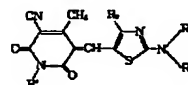
COPYRIGHT: (C)1994,JPO



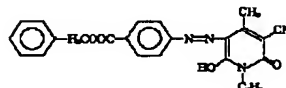
I



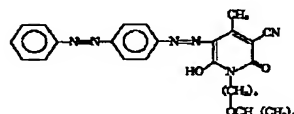
II



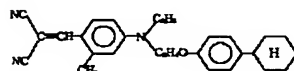
III



IV



V



VI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-328866

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38				
B 4 4 C 1/17	L	9134-3K 8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平5-144427

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 江口 博

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 公明

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 滝口 良平

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 昇華性染料を使用する熱転写方法において、マゼンタ色の彩度が高いにも係らず、色再現性、発色濃度、鮮明性及び諸堅牢性、特に耐光性に優れたフルカラー画像を与える熱転写シートを提供すること。

【構成】 基材シート及び該基材シートの一方向の面に形成された染料担持層からなり、該染料担持層に包含されるマゼンダ染料が、アントラキノン系染料の少なくとも1種と、ポリメチン系染料の少なくとも1種と、イエロー染料の少なくとも1種との混合物であることを特徴とする熱転写シート。

1

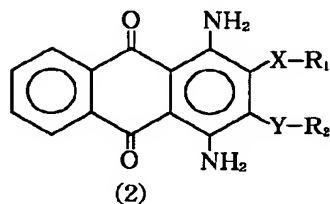
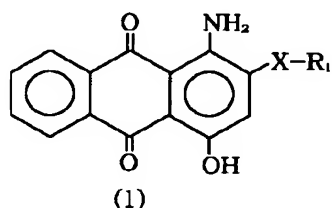
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シート及び該基材シート的一方の面に形成された染料担持層からなり、該染料担持層に包含されるマゼンダ染料が、下記式1～式2で示されるアントラキノン系染料の少なくとも1種と、下記式3で示さ\*

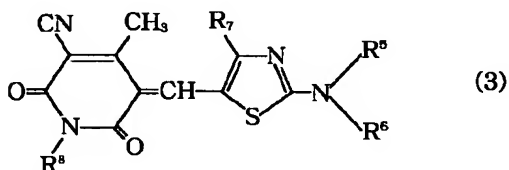
\*れるポリメチン系染料の少なくとも1種と、下記式I～IIIで表わされるイエロー染料の少なくとも1種との混合物であることを特徴とする熱転写シート。

## 【化1】



(式中X及びYは-S-、-O-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアリル基を表す。)

## 【化2】

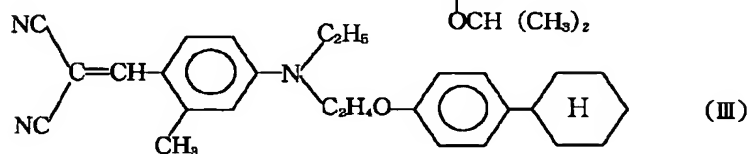
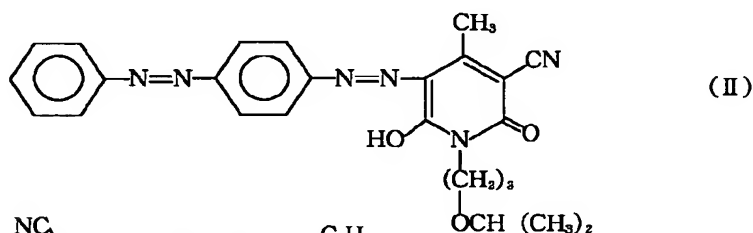
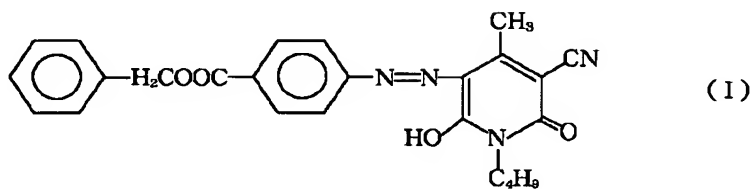


※ (式中R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は置換又は非置換のアルキル基を、R<sub>7</sub>は置換又は非置換のアリール基又は置換又は非置換の芳香族複素環基を、R<sub>8</sub>は置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基又はNR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>を、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は置換又は非置換のアルキルカルボニル基又は置換又は非置換のアリールカルボニル基を表す。)

## 【化3】

20

※



【請求項2】 イエロー染料の使用量が、染料層に含まれるマゼンタ染料の10重量%以下である請求項1に記載の熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱転写シートに関し、更に詳しくは発色濃度、鮮明性及び諸堅牢性、特に耐光性

に優れた記録画像を形成することが出来る熱転写シートの提供を目的とする。

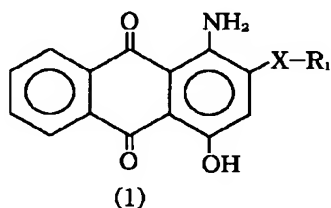
## 【0002】

【従来の技術】 従来、種々の熱転写方法が公知であるが、それらの中でも昇華性染料を記録剤として基材シートに担持させて熱転写シートとし、紙やプラスチックフィルム上に各種のフルカラー画像を形成する方法が提案

されている。この場合には加熱手段としてプリンターのサーマルヘッドが使用され、極めて短時間の加熱によって3色又は4色の多数の色ドットを被転写材に転移させ、該多色の色ドットにより原稿のフルカラー画像を再現する。この様に形成された画像は、使用する色材が染料であることから非常に鮮明であり、且つ透明性に優れている為、得られる画像は中間色の再現性や階調性に優れ、従来のオフセット印刷やグラビア印刷による画像と同様であり、且つフルカラー写真画像に匹敵する高品質の画像が形成可能となっている。

【0003】

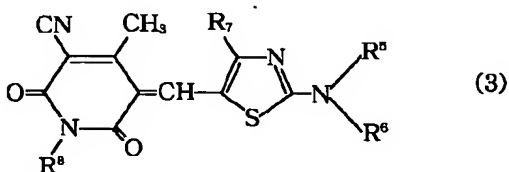
【発明が解決しようとしている問題点】しかしながら、上記熱転写方法におけるフルカラー画像の再現は減色混合であり、かかる減色混合においては、一般にマゼンタの彩度が色再現域を大きく左右する。前記式1～3の染料混合物は優れた発色濃度、鮮明性及び耐光性のマゼンタ画像を与えるが、採用するマゼンタ染料によっては、赤味が不足したり、黄味が不足して色再現性という点で\*



(式中X及びYは-S-、-O-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアリル基を表す。)

【0006】

【化5】



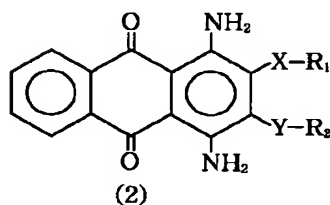
\*問題が生じる場合がある。従って、本発明の目的は、昇華性染料を使用する熱転写方法において、マゼンタ色の彩度が高いにも係らず、色再現性、発色濃度、鮮明性及び諸堅牢性、特に耐光性に優れたフルカラー画像を与える熱転写シートを提供することである。

【0004】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、基材シート及び該基材シートの一方の面に形成された染料担持層からなり、該染料担持層に包含されるマゼンダ染料が、下記式1～式2で示されるアントラキノン系染料の少なくとも1種と、下記式3で示されるポリメチン系染料の少なくとも1種と、下記式I～IIIで表わされるイエロー染料の少なくとも1種との混合物であることを特徴とする熱転写シートである。

【0005】

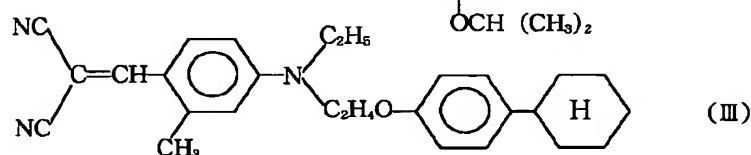
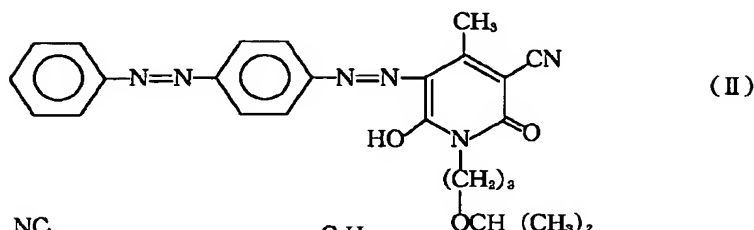
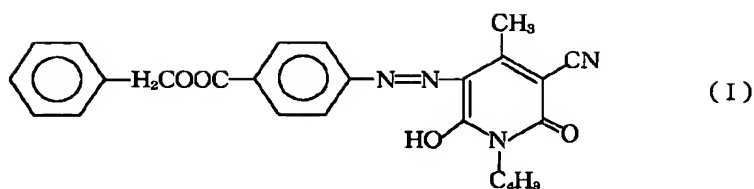
【化4】



(式中R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は置換又は非置換のアルキル基を、R<sub>7</sub>は置換又は非置換のアリール基又は置換又は非置換の芳香族複素環基を、R<sub>8</sub>は置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基又はNR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>を、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は置換又は非置換のアルキルカルボニル基又は置換又は非置換のアリールカルボニル基を表す。)

【0007】

【化6】



## 【0008】

【作用】特定の染料を混合して使用することによって、マゼンタ色の彩度が高いにも係らず、色再現性、発色濃度、鮮明性及び諸堅牢性、特に耐光性に優れたフルカラー画像を与える熱転写シートを提供することが出来る。

## 【0009】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明で使用するアントラキノン系染料としては、前記式1～式2で示される染料が挙げられ、これらの染料は単独でも混合物としても使用することが出来る。特にアントラキノン染料を2種以上混合して使用することにより、より適切なマゼンタ色を出すことが出来る。又、本発明で使用するポリメチン系染料としては、前記式3で示される染料が挙げられ、これらの染料は単独でも混合物としても使用することが出来る。

【0010】又、本発明で使用するイエロー染料としては、前記式(I)～(III)で示される染料が挙げられ、これらの染料は単独でも混合物としても使用することが出来る。これらのイエロー染料のうちで、式(II)の染料は、赤味の強いイエロー染料であって、前記マゼンタ染料に混合することによって、混合染料によって発色される色調のb\*値を大きくする、即ちマゼンタ色の

赤味を強くする効果がある。該染料は、例えば、テラジール ゴールデン イエロー 2RSの商品名でチバガイギー社から入手して使用することが出来る。

【0011】又、式(I)と式(III)の染料は殆ど同じ色調のレモンイエロー色(ミドリイエロー色)を呈し、前記マゼンタ染料に混合することによって、混合染料によって発色されるマゼンタ色の黄味を強くする効果がある。該染料(I)は、例えば、フォロン ブリリアント イエロー S-6GLの商品名でサンド社から入手して使用することが出来る。又、式(III)の染料は、マクロレックス イエロー 6Gの商品名でバイエル社から入手して使用することが出来る。上記のイエロー染料は、採用するマゼンタ染料の発色色調を勘案して適当なものを選択使用して、最終的に発色されるマゼンタ色の色調を最適化する量で使用する。以下に本発明で使用するのに好適なアントラキノン系染料及びポリメチン系染料を下記表1～6に、それらの置換基によって表現して挙げる。尚、これらの染料自体は、分散染料等として公知の染料であり、市場から入手して本発明で使用する

## 【0012】

【表1】前記式1の染料

No.	X	R <sub>1</sub>
1-1	-0-	フェニル
1-2	-0-	3-ヘキシルフェニル
1-3	-0-	4-(2-エチル)-ペンタキシフェニル
1-4	-0-	3-ヒドロキシフェニル
1-5	-0-	4-ブトキシカルボニルフェニル
1-6	-0-	4-ヘキサノイルフェニル
1-7	-0-	3-ブロモフェニル
1-8	-0-	4-アセチルアミノフェニル
1-9	-0-	4-トシルフェニル
1-10	-0-	4-ベンゼンスルフォニルオキシフェニル
1-11	-0-	4-ニトロフェニル
1-12	-0-	4-エチルチオフェニル
1-13	-0-	4-イソプロポキシカルボキシフェニル
1-14	-0-	4-エチルアミノカルボキシフェニル
1-15	-0-	3-エトキシカルボニルメトキシフェニル
1-16	-0-	4-(N-エチル-N-プロピルアミノ)スルフォニルフェニル
1-17	-0-	3-シアノメチルフェニル
1-18	-0-	3-メトキシカルボニルメチルフェニル
1-19	-0-	3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]フェニル

【0013】

【表2】前記式1の染料

No.	X	R <sub>1</sub>
1-20	-O-	4-(4-ヒドロキシブチル) フェニル
1-21	-O-	3-(2-(3-クロロフェニル) エトキシ) フェニル
1-22	-O-	7-エチルノナニル
1-23	-O-	5-ヒドロキシペンチル
1-24	-O-	2-フェノキシカルボニルエチル
1-25	-O-	4-メチルカルボキシブチル
1-26	-O-	3-エトキシカルボキシプロピル
1-27	-O-	シクロヘキシル
1-28	-O-	4-(4-ヒドロキシブチル) シクロヘキシル
1-29	-S-	3-プロピルフェニル
1-30	-S-	3-(3-ヒドロキシヘキシロキシ) フェニル
1-31	-S-	4-ペントキシカルボニルフェニル
1-32	-S-	3-プロピルカルボキシフェニル
1-33	-S-	4-ジメチルアミノスルフェニルフェニル
1-34	-S-	4-(2-メチルカルボキシエチル) フェニル
1-35	-S-	5-メトキシペンチル
1-36	-S-	4-ペンチルシクロヘキシル
1-37	-S-	2-(2-ペントキシエトキシ) エチル
1-38	-OSO <sub>2</sub> -	フェニル
1-39	-OSO <sub>2</sub> -	3-ブチルフェニル
1-40	-OSO <sub>2</sub> -	4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル
1-41	-OSO <sub>2</sub> -	3-メトキシカルボニルメチルフェニル
1-42	-OSO <sub>2</sub> -	3-メチルカルボキシフェニル
1-43	-OSO <sub>2</sub> -	3,4-ジクロロフェニル

【0014】

【表3】前記式2の染料

No.	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
2-1	-O-	-O-	フェニル	フェニル
2-2	-O-	-O-	3-プロピルフェニル	3-プロピルフェニル
2-3	-O-	-O-	4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル	4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル
2-4	-O-	-O-	3-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)フェニル	フェニル
2-5	-O-	-O-	3,4-ジクロロフェニル	フェニル
2-6	-O-	-O-	3-(2-プロピルカルボキシ)エチルフェニル	3-(2-プロピルカルボキシ)エチルフェニル
2-7	-O-	-O-	3-(2-メトキシカルボキシ)エチルフェニル	3-(2-メトキシカルボキシ)エチルフェニル
2-8	-O-	-O-	3-(2-ベンチルカルボニル)エチルフェニル	フェニル
2-9	-O-	-O-	3-(2-ブトシカルボニル)エチルフェニル	フェニル
2-10	-O-	-O-	4-(1-メチルブチル)カルボキシフェニル	フェニル
2-11	-O-	-O-	4-ヘキソキシフェニル	4-ヘキソキシフェニル

【0015】

【表4】前記式2の染料



2-12	-O-	-O-	3-ヒドロキシフェニル	フェニル
2-13	-O-	-O-	3-ブチルカルボニルフェニル	3-ブチルカルボニルフェニル
2-14	-O-	-O-	4-アセチルアミノフェニル	3-ヘキシルフェニル
2-15	-O-	-O-	3-ニトロフェニル	フェニル
2-16	-O-	-O-	2-(2-アセトキシエトキシ)エチル	フェニル
2-17	-O-	-O-	4-ヒドロキシブチル	エチルカルボキシメチル
2-18	-O-	-O-	4-メチルシクロヘキシル	3-メチルベンジル
2-19	-S-	-S-	4-メチルフェニル	4-メチルフェニル
2-20	-S-	-S-	3-(2-アセトキシ)エチルフェニル	3-クロロフェニル
2-21	-S-	-S-	シクロヘキシル	m-トルイル
2-22	-S-	-S-	2-(2-エトキシエトキシ)エチル	2-(2-エトキシエトキシ)エチル
2-23	-OSO <sub>2</sub> -	-OSO <sub>2</sub> -	m-トルイル	フェニル
2-24	-OSO <sub>2</sub> -	-OSO <sub>2</sub> -	4-エトキシフェニル	2-ヒドロキシエチル
2-25	-OSO <sub>2</sub> -	-OSO <sub>2</sub> -	4-ベンチルシクロヘキシル	フェニル

【0016】

\* \* 【表5】前記式2の染料

2-26	-OSO <sub>2</sub> -	-OSO <sub>2</sub> -	3-クロロフェニル	3-クロロフェニル
2-27	-O-	-S-	フェニル	フェニル
2-28	-O-	-S-	フェニル	2-(2-プロポキシエトキシ)エチル
2-29	-O-	-OSO <sub>2</sub> -	m-トルイル	フェニル
2-30	-S-	-OSO <sub>2</sub> -	3-クロロフェニル	フェニル

【0017】

【表6】前記式3の染料

No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
3-1	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-Ph	-NR <sub>9</sub> R <sub>10</sub> (R <sub>9</sub> = -COCH <sub>3</sub> , R <sub>10</sub> = -COPh)
3-2	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3-3	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2-チエニル-	シクロヘキシル-
3-4	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-Ph	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3-5	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	2-チエニル-	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3-6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>
3-7	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-メトキシフェニル-	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
3-8	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-チエニル-	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
3-9	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-Ph	シクロヘキシル-
3-10	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph	-CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

【0018】以上の如きアントラキノン系染料とポリメ  
チン系染料とは、選択された夫々の特定の染料によって  
異なるが、一般的には重量比で5~95:95~5の比  
率で使用することが好ましい。アントラキノン系染料の  
割合が大きすぎると発色濃度が低下したり、色再現性が  
悪化する等の点で不満足であり、一方、少なすぎると耐  
光性が低下する等の点で不満足である。又、本発明で使  
用する前記(I)~(III)の染料の使用量は、前記マ  
ゼンタ染料の10重量%以下の量で、好ましくは0.1  
~5重量部の割合で使用する。

【0019】又、色相調整の為に他の公知のイエロー染  
料、マゼンタ染料、シアン染料を混合してもよく、一般  
的には、ジアリールメタン系、トリアリールメタン系、  
チアゾール系、メロシアン等メチン系、インドアニ  
リン、アセトフェノアゾメチン、ピラゾロアゾメチ  
ン、イミダゾールアゾメチン、イミダゾアゾメチン、ピリ  
ドンアゾメチンに代表されるアゾメチン系、キサンチン  
系、オキサジン系、ジシアノスチレン、トリシアノスチ  
レンに代表されるシアノメチレン系、チアジン系、アジ  
ン系、アクリジン系、ベンゼンアゾ系、ピリドンアゾ、  
チオフェンアゾ、イソチアゾールアゾ、ピロールアゾ、  
ピラゾールアゾ、イミダゾールアゾ、チアジアゾールア  
ゾ、トリアゾールアゾ、ジスアゾに代表される複素環ア  
ゾ系、スピロジピラン系、インドリノスピロピラン系、  
フルオラン系、ローダミンラクタム系、ナフトキノ  
ン系、アントラキノン系、キノフタロン系等の染料が代表  
的であり、具体的には以下の様な染料が好ましく用いら  
れ得る。

【0020】C. I. (Color Index) イエ  
ロー51、3、54、79、60、23、7、141、  
201、231; C. I. ディスパーズブルー24、5

6、14、301、334、165、19、72、8  
7、287、154、26、354; C. I. ディスパ  
ースレッド135、146、59、1、73、60、1  
67; C. I. ディスパーズバイオレット4、13、2  
6、36、56、31、ディスパーズオレンジ149;  
C. I. ソルベントバイオレット13; C. I. ソルベ  
ントブラック3; C. I. ソルベントグリーン3; C.  
I. ソルベントイエロー56、14、16、29; C.  
I. ソルベントブルー70、35、63、36、50、  
49、111、105、97、11; C. I. ソルベン  
トレッド135、81、18、25、19、23、2  
4、143、146、182等。

【0021】更に具体的には、例えば、3,3'-ジエ  
チルオキサチアシアニン・アイオダイド・アストラゾン  
ピンクFG (バイエル社製、C. I. 48015)、  
2,2'-カルボシアニン (C. I. 808)、アスト  
ラファイロキシンFF (C. I. 48070)、アストラ  
ゾン・イエロー7GLL (C. I. ベーシックイエロー  
21)、アイゼン・カチロンエロー3GLH (保土谷化  
学製、C. I. 48055)、アイゼン・カチロンレ  
ッド6BH (C. I. 48020)等の如きモノメチン  
系、ジメチン系又はトリメチン系等のメチン (シアニ  
ン) 系塩基性染料類; オーラミン (C. I. 655) 等  
の如きジフェニルメタン系塩基性染料類; マラカイト・  
グリーン (C. I. 42000)、ブリリアント・グリー  
ン (C. I. 42040)、マゼンタ (C. I. 4  
2510)、メタル・バイオレット (C. I. 4253  
5)、クリスタル・バイオレット (C. I. 4255  
5)、メチル・グリーン (C. I. 684)、ピクトリ  
ア・ブルーB (C. I. 44045)等のトリフェニル  
メタン系塩基性染料; ピロニンG (C. I. 739)、

17

ローダミンB (C. I. 45170)、ローダミン6G (C. I. 45160)等のキサンテン系塩基性染料；アクリジン・イエローG (C. I. 785)、レオニンAL (C. I. 46075)、ベンゾフラビン (C. I. 791)、アフイン (C. I. 46045)等のアクリジン系塩基性染料；ニュートラル・レッド (C. I. 50040)、アストラゾン・ブルーBGE/x 125% (C. I. 51005)、メチレン・ブルー (C. I. 52015)等のキノンイミン系塩基性染料；その他第4級アンモニウム基を有するアントラキノ

10

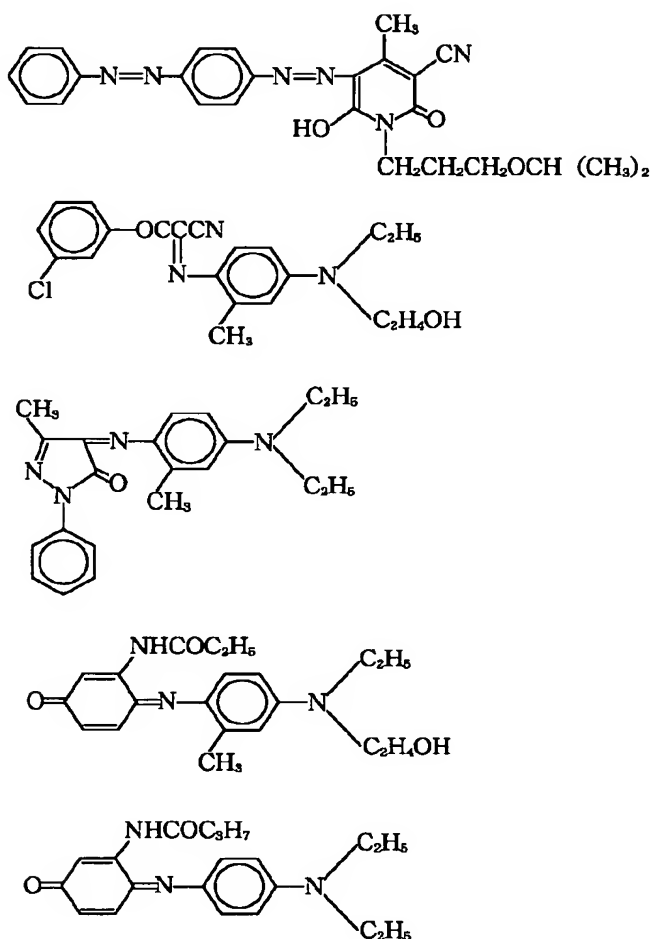
\*

18

\*【0022】又、シアン染料として、カヤセットブルー714 (日本化薬製、ソルベントブルー63)、フォロンプリリアントブルーS-R (サンド製、ディスパースブルー354)、ワクソリンAP-FW (ICI製、ソルベントブルー36)、マゼンダ染料として、MS-R EDG (三井東圧製、ディスパースレッド60)、マクロレックスレッドバイオレッドR (バイエル製、ディスパースバイオレッド26)、更に以下の構造式のものが挙げられる。

【0023】

【化7】



【0024】これらの染料は、そのままの形態で、或はこれらの染料をアルカリ処理した形態で用いることが出来、又、これらの染料の対イオン交換体或はロイコ体も用いることが出来る。常態では無色或は淡色であるロイコ染料等を使用する場合は、熱転写受像シートに顔色剤に包含させておけばよい。又、特開昭59-78895

50

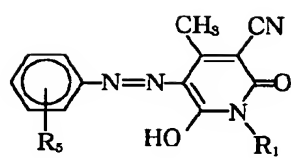
号、同60-28451号、同60-28453号、同60-53564号、同61-148096号、同60-239290号、同60-31565号、同60-30393号、同60-53565号、同60-27594号、同61-262191号、同60-152563号、同61-244595号及び同62-196186

号及び国際公開WO92/05032に記載の昇華性イエロー染料、同60-223862号、同60-28452号、同60-31563号、同59-78896号、同60-31564号、同60-30391号、同61-227092号、同61-227091号、同60-30392号、同60-30394号、同60-131293号、同61-227093号、同60-159091号、同61-262190号、米国特許4,698,651号及び特願昭62-220793号、米国特許5,079,365号に記載の昇華性マゼンダ染料、特開昭59-78894号、同59-227490号、同60-151098号、同59-227493号、同61-244594号、同59-227948号、同60-131292号、同60-172591号、同60-151097号、同60-131294

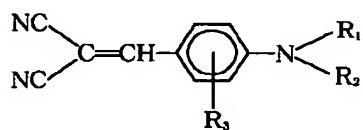
号、同60-217266号、同60-31559号、同60-53563号、同61-255897号、同60-239289号、同61-22993号、同61-19396号、同61-268493号、同61-35994号、同61-31467号、同61-148269号、同61-49893号、同61-57651号、同60-239291号、同60-239292号、同61-284489号、同62-191191号公報及び特願昭62-176625、米国特許5,079,365号等の公報や明細書に記載の昇華性シアン染料も好適に用いられる。本発明において特に好ましい染料の一般式を例示する。

【0025】

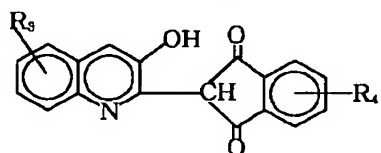
【化8】



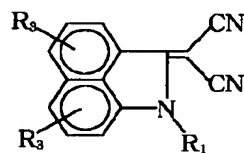
一般式 1



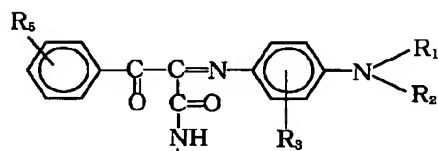
一般式 2



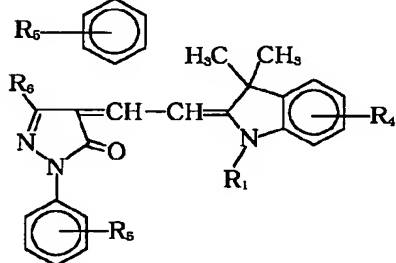
一般式 3



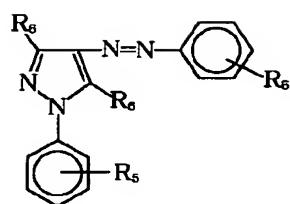
一般式 4



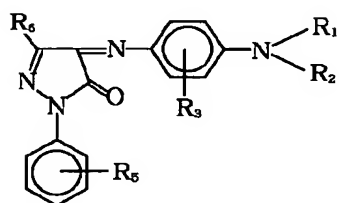
一般式 5



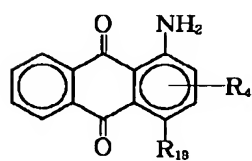
一般式 6



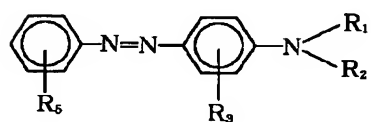
一般式 7



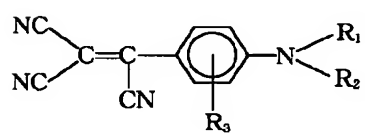
一般式 8



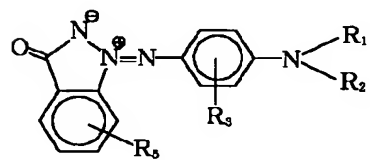
一般式 9



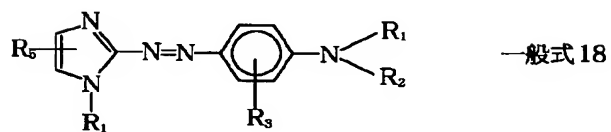
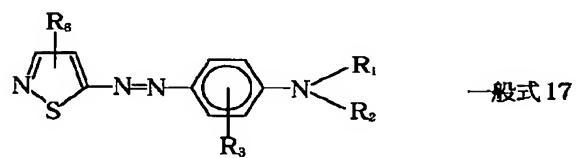
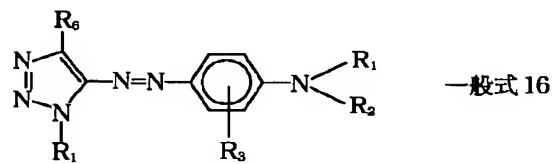
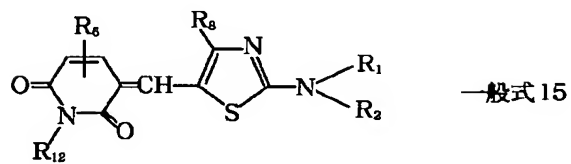
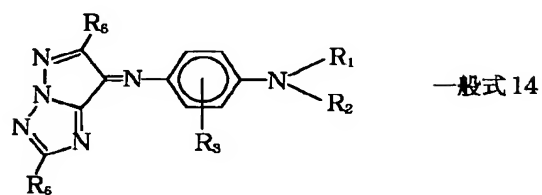
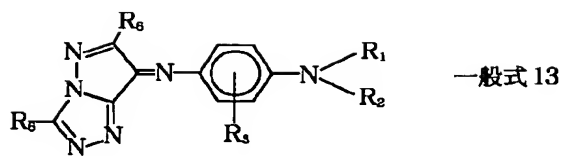
一般式 10

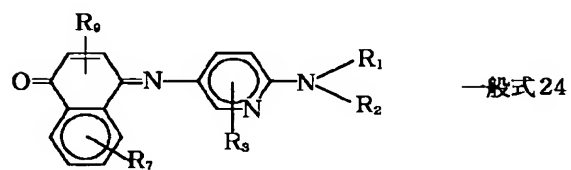
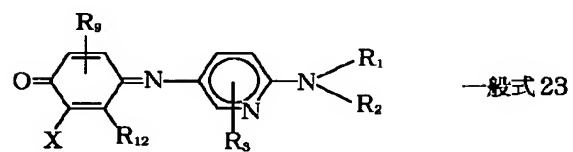
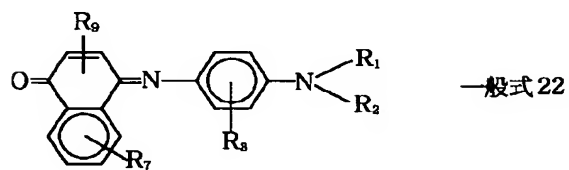
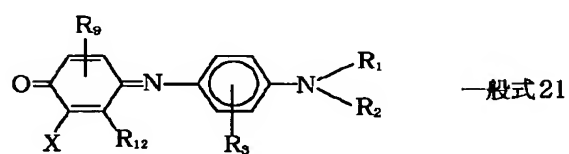
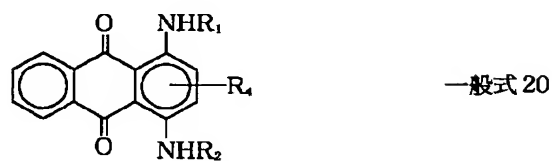
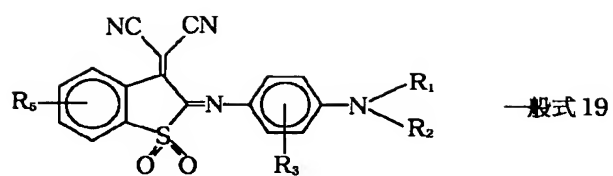


一般式 11

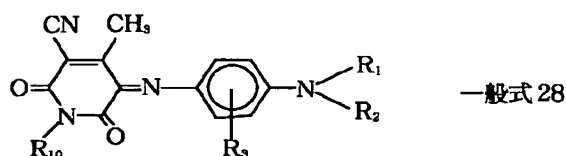
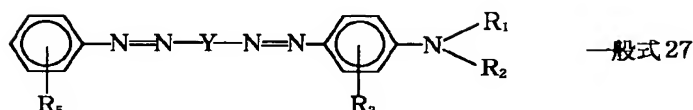
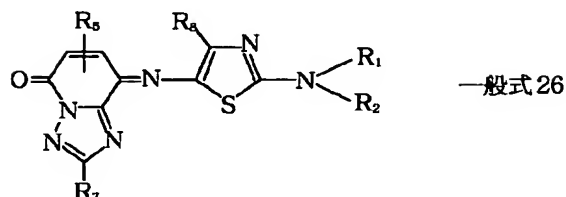
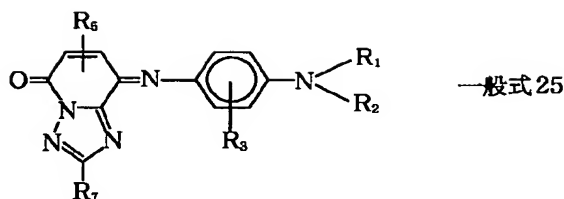


一般式 12









【0030】上記一般式において、R、X及びYは下記の置換基を表す。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のシクロアルキル基又は置換又は非置換のアラルキル基。

R<sub>3</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換又は非置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換又は非置換のアルキルアミノカルボニル基、置換又は非置換のアルキルアミノスルホニル基又はハロゲン原子。

R<sub>4</sub>

置換又は非置換のアルコキシカルボニル基、置換又は非置換のアルキルアミノカルボニル基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のシクロアルキル基、複素環基又はハロゲン原子。

R<sub>5</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアルコキシカルボニル基、置換又は非置換のアルキルアミノカルボニル基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキルアミノスルホニル基、置換又は非置換のシクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原

子又は水素原子。

【0031】R<sub>6</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換のアミノ基、置換又は非置換のシクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子。

R<sub>7</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアミノ基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子。

R<sub>8</sub>

置換又は非置換のアリール基、芳香族複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又は他の電子吸引基。

R<sub>9</sub>

CONHR<sub>10</sub>、SO<sub>2</sub>NHR<sub>10</sub>、NHCOR<sub>11</sub>、NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>又はハロゲン原子。

R<sub>10</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のシクロアルキル基、置換又は非置換のアリール基又は置換又は非置換の芳香族複素環基。

【0032】R<sub>11</sub>

置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のシクロアルキル基、置換又は非置換のアミノ基、置換又は非置換のアリール基、又は置換又は非置換の芳香族複素環

基。

R 1 2

置換又は非置換のアルキル基。

R 1 3

アミノ基又は水酸基。

X

ハロゲン原子。

Y

置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換の芳香族複素環基。

【0033】本発明の熱転写シートは以上の如き特定の染料混合物を使用することを特徴とし、それ以外の構成は従来公知の熱転写シートの構成と同様でよい。前記の染料混合物を使用する本発明の熱転写シートに使用する基材シートとしては、従来公知のある程度の耐熱性と強度を有するものであればいずれのものでもよく、例えば、0.5～50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～10  $\mu\text{m}$ 程度の厚さの紙、各種加工紙、ポリエステルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アラミドフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、セロファン等であり、特に好ましいものはポリエステルフィルムである。

【0034】上記の如き基材シートの表面に設ける染料担持層は、前記染料混合物を任意のバインダー樹脂で担持させた層である。前記の染料混合物を担持する為のバインダー樹脂としては、従来公知のものがいずれも使用出来、好ましいものを例示すれば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、酢酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等のビニル系樹脂等が挙げられ、これらの中で特にポリビニルブチラール及びポリビニルアセタールが、耐熱性、染料の移行性等の点から好ましいものである。

【0035】本発明の熱転写シートの染料担持層は、基本的には上記の材料から形成されるが、その他必要に応じて従来公知と同様な各種の添加剤をも包含し得るものである。この様な染料担持層は、好ましくは適当な溶剤中に前記の染料混合物、バインダー樹脂その他の任意成分を加えて各成分を溶解又は分散させて担持層形成用塗液又はインキを調製する。例えば、塗工適性の調整及び受像シートとの融着防止の為に、ポリエチレンワックス等の有機微粒子、無機微粒子等を染料層中に含有させることが出来る。これを上記の基材シート上に塗布及び乾燥させて形成する。この様にして形成する担持層は、0.2～5.0  $\mu\text{m}$ 好ましくは0.4～2.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚さであり又、担持層中の前記の染料混合物は担持層

の重量の5～70重量%、好ましくは10～60重量%の量で存在するのが好適である。上記の如き本発明の熱転写シートは、そのまま熱転写用として十分に有用であるが、更にその染料担持層表面に粘着防止層、即ち離型層を設けてもよく、この様な層を設けることにより、熱転写時における熱転写シートと被転写材の粘着を防止し、更に高い熱転写温度を使用し、一層優れた濃度の画像を形成することが出来る。

【0036】この離型層としては、単に粘着防止性の無機粉末を付着させたのみでも相当の効果を示し、更に、例えば、シリコンポリマー、アクリルポリマー、フッ素化ポリマーの如き離型性に優れた樹脂から0.01～5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05～2  $\mu\text{m}$ の離型層を設けることによって形成することが出来る。尚、上記の如き無機粉体或いは離型性ポリマーは染料担持層中に包含させても十分な効果を奏するものである。更に、この様な熱転写シートの裏面に、サーマルヘッドの熱による悪影響を防止する為に耐熱層を設けてもよい。耐熱層としては、例えば、ポリビニルブチラールとイソシアネート類との反応生成物に磷酸エステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩等の界面活性剤及びタルク等の充填剤を含んでなる層を設けることが出来る。以上の如き熱転写シートを用いて、画像を形成する為に使用する被転写材は、その記録面が前記の染料に対して染料受容性を有するものであればいかなるものでもよく、又、染料受容性を有しない紙、金属、ガラス、合成樹脂等である場合には、その少なくとも一方の表面に染料受容層を形成すればよい。

【0037】上記の如き本発明の熱転写シート及び上記の如き被記録材を使用して熱転写を行う際に使用する熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段がいずれも使用出来、例えば、サーマルプリンター（例えば、日立製作所製、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって、記録時間をコントロールすることにより、5～100  $\text{mJ}/\text{mm}^2$ 程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することが出来る。特に本発明の熱転写シートは、マゼンタ画像を形成することが出来、イエロー及びシアンの熱転写シートと組み合わせて使用し、或いはイエロー、前記マゼンタ及びシアンの染料層を面順次に設けた熱転写シートによって色再現性に優れたフルカラー画像を提供することが出来る。

【0038】

【実施例】次に参考例、実施例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

参考例1～6

下記組成の染料担持層形成用インキ組成物を調製し、背面に耐熱処理を施した6  $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥塗布量が1.0  $\text{g}/\text{m}^2$ になる

様に塗布及び乾燥して参考例の熱転写シートを得た。そ\* \*の結果を後記表7に示す。

#### インキ組成

アントラキノン系染料	a部
ポリメチン系染料	b部
ポリビニルブチラール樹脂	4.5部
メチルエチルケトン	45.75部
トルエン	45.75部

(尚、染料の使用量a及びbは後記表7に記載してある。)

#### 【0039】実施例1～35

#### インキ組成

アントラキノン系染料	a部
ポリメチン系染料	b部
イエロー染料	c部
ポリビニルブチラール樹脂	4.5部
メチルエチルケトン	45.75部
トルエン	45.75部

(尚、染料の使用量a、b及びcは後記表8～10に記載してある。)

#### 【0040】比較例1～12

#### 表11の染料

ポリビニルブチラール樹脂	4.5部
メチルエチルケトン	46.25部
トルエン	46.25部

(尚、染料の使用量aは後記表11に記載してある。)

【0041】次に、基材シートとして合成紙(王子油化製、ユボFPG#150)を用い、この一方の面に下記☆

ポリエステル樹脂(Vylon200、東洋紡製)	11.5部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(VYHH、UCC製)	5.0部
アミノ変性シリコーン(KF-393、信越化学工業製)	1.2部
エポキシ変性シリコーン(X-22-343、信越化学工業製)	1.2部
メチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサノン(重量比4:4:2)	102.0部

#### 【0042】熱転写記録テスト

前記の参考例、実施例及び比較例の熱転写シートと上記の被転写材とを夫々の染料担持層と染料受容面とを対向させて重ね合せ熱転写シートの裏面からヘッド印加電圧11V、印字時間16msec.の条件でサーマルヘッ◆

C. I, ディスパーズイエロー141	3部
ポリビニルブチラール樹脂	4.5部
メチルエチルケトン	46.25部
トルエン	46.25部

【0043】前記熱転写テストと同様にして上記イエロー色の熱転写シートを用いてイエロー画像を形成し、更に同一信号にて前記の参考例、実施例及び比較例の熱転写シートを用いてマゼンタ画像を重ねて形成し、赤色画像を形成した。得られた赤色画像及び前記熱転写テストのマゼンタ画像を目視にて下記基準にて色再現性を評価し表7～11の結果を得た。

※参考例1の染料に代えて下記の染料を使用し、他は参考例と同様にして本発明の熱転写シートを得た。その結果を後記表8～10に示した。

★参考例における染料に代えて下記の染料を使用し、他は参考例と同様にして比較例の熱転写シートを得た。その結果を後記表11に示した。下記表11の結果を得た。

☆の組成の塗工液を乾燥時10.0g/m<sup>2</sup>になる割合で塗布し、100℃で30分間乾燥して被転写材を得た。

◆ドで記録を行い後記表7～11の結果を得た。

#### 色再現性テスト

下記組成の染料担持層形成用インキ組成物を用いた以外は参考例1と同様にしてイエロー色の熱転写シートを得た。

3部
4.5部
46.25部
46.25部

◎・・・・・・非常に鮮明

○・・・・・・鮮明

△・・・・・・やや不鮮明

×・・・・・・不鮮明

#### 耐光性テスト

前記熱転写テストで得られたマゼンタ画像の耐光性テストをキセノンフェードメーター(アトラス社製、Ci35

A) で実施（ブラックパネル温度50℃、50kLux）したが、いずれも50時間の照射では変褪色しなかった。

#### 発色濃度の測定

米国マクベス社製のデンシトメーターRD-918で測定した。

#### 【0044】色度値の測定

JIS Z 8722及び同 Z 8730に記載されているL\*a\*b\*色度値を、色彩色差計CR-221

（ミノルタ製）で測定した。参考例1、2及び6の色度

図を図1に示す。図1からしてアントラキノン系染料1

種とポリメチン系染料1種とを混合して使用するより

も、アントラキノン系染料2種とポリメチン系染料1種\*

\*とを混合した方がより適切なマゼンタ色を得ることが出来る。同様に参考例3、実施例9、10及び11の色度図を図2に、参考例3、実施例11、20及び29の色度図を図3に、参考例4、実施例12、13及び14の色度図を図4に、参考例4、実施例14、23及び32の色度図を図5に、参考例5、実施例15、16及び17の色度図を図6に、参考例5、実施例17、26、35の色度図を図7に示す。図からして、1種又は2種以上のアントラキノン系染料とポリメチン系染料との混合物の加えて、更にイエロー染料を混合することにより、マゼンタ色調の調整が任意に可能となる。

#### 【0045】

#### 【表7】

参考例	アントラキノン系染料		ポリメチン系染料		発色濃度	耐光性	色再現性
	表中のNo.	使用量a	表中のNo.	使用量b			
1	1-1	2.0	3-1	2.0	1.87	○	◎
2	1-1	1.0	3-1	2.0	1.84	○	◎
	2-1	1.0					
3	1-1	2.4	3-1	1.1	1.87	○	◎
	2-1	0.7					
4	1-1	0.5	3-1	1.0	1.90	○	◎
	2-1	4.0					
5	1-1	1.2	3-1	1.1	1.87	○	◎
	2-1	2.1					
6	2-1	2.0	3-1	2.0	1.86	○	◎

#### 【0046】

#### 【表8】

実施例	アントラキノン系染料		ポリメチン系染料		イエロー染料		発色濃度	耐光性	色再現性
	表中のNo.	使用量 a	表中のNo.	使用量 b	No.	使用量 c			
1	1-1	1.0	3-1	2.0	I	0.3	1.82	○	◎
	2-1	1.0							
2	1-1	0.5	3-1	1.0	II	0.3	1.78	○	◎
	2-1	1.5							
3	1-1	2.0	3-1	2.0	I	0.2	1.81	○	◎
4	2-1	2.0	3-1	2.0	II	0.2	1.84	○	◎
5	1-1	1.0	3-1	2.0	II	0.1	1.80	○	◎
6	1-1	0.8	3-1	2.2	III	0.2	1.87	○	◎
7	2-1	3.0	3-1	1.5	I	0.3	1.85	○	◎
8	2-1	2.0	3-1	2.0	III	0.2	1.83	○	◎
9	1-1	2.4	3-1	1.1	I	0.1	1.87	○	◎
	2-1	0.7							
10	1-1	2.4	3-1	1.1	I	0.2	1.86	○	◎
	2-1	0.7							
11	1-1	2.4	3-1	1.1	I	0.3	1.86	○	◎
	2-1	0.7							

【0047】

【表9】

実施例	アントラキノン系染料		ポリメチン系染料		イエロー染料		発色濃度	耐光性	色再現性
	表中の No.	使用量 a	表中の No.	使用量 b	No.	使用量 c			
12	1-1	1.0	3-1	1.0	I	0.1	1.84	○	◎
	2-1	0.5							
13	1-1	4.0	3-1	1.0	I	0.2	1.87	○	◎
	2-1	0.5							
14	1-1	4.0	3-1	1.0	I	0.3	1.86	○	◎
	2-1	0.5							
15	1-1	1.2	3-1	1.1	I	0.1	1.87	○	◎
	2-1	2.1							
16	1-1	1.2	3-1	1.1	I	0.2	1.84	○	◎
	2-1	2.1							
17	1-1	1.2	3-1	1.1	I	0.3	1.86	○	◎
	2-1	2.1							
18	1-1	2.4	3-1	1.1	II	0.1	1.85	○	◎
	2-1	0.7							
19	1-1	2.4	3-1	1.1	II	0.2	1.84	○	◎
	2-1	0.7							
20	1-1	2.4	3-1	1.1	II	0.3	1.87	○	◎
	2-1	0.7							
21	1-1	0.5	3-1	1.0	II	0.1	1.84	○	◎
	2-1	4.0							
22	1-1	0.5	3-1	1.0	II	0.2	1.86	○	◎
	2-1	4.0							

【0048】

【表10】

実施例	アントラキノン系染料		ポリメチン系染料		イエロー染料		発色濃度	耐光性	色再現性
	表中のNo.	使用量a	表中のNo.	使用量b	No.	使用量c			
23	1-1	0.5	3-1	1.0	II	0.3	1.84	○	◎
	2-1	4.5							
24	1-1	1.2	3-1	1.1	II	0.1	1.87	○	◎
	2-1	2.1							
25	1-1	1.2	3-1	1.1	II	0.2	1.83	○	◎
	2-1	2.1							
26	1-1	1.2	3-1	1.1	II	0.3	1.85	○	◎
	2-1	2.1							
27	1-1	2.4	3-1	1.1	III	0.1	1.86	○	◎
	2-1	0.7							
28	1-1	2.4	3-1	1.1	III	0.2	1.85	○	◎
	2-1	0.7							
29	1-1	2.4	3-1	1.1	III	0.3	1.84	○	◎
	2-1	0.7							
30	1-1	0.5	3-1	1.0	III	0.1	1.87	○	◎
	2-1	4.0							
31	1-1	0.5	3-1	1.0	III	0.2	1.87	○	◎
	2-1	4.0							
32	1-1	0.5	3-1	1.0	III	0.3	1.86	○	◎
	2-1	4.0							
33	1-1	1.2	3-1	1.1	III	0.1	1.83	○	◎
	2-1	2.1							
34	1-1	1.2	3-1	1.1	III	0.2	1.87	○	◎
	2-1	2.1							
35	1-1	1.2	3-1	1.1	III	0.3	1.85	○	◎
	2-1	2.1							

【0049】

【表11】

比較例	染料		発色濃度	耐候性	色再現性
	表中No.	使用量a			
1	1-1	4.0	1.60	○	△
2	1-2	4.0	1.58	○	△
3	1-12	4.0	1.57	○	△
4	1-36	4.0	1.61	○	△
5	2-1	4.0	1.60	○	×
6	2-7	4.0	1.57	○	×
7	3-1	4.0	1.87	×	◎
8	3-2	4.0	1.80	×	◎
9	3-3	4.0	1.78	×	◎
10	3-5	4.0	1.86	×	◎
11	3-7	4.0	1.92	×	◎
12	3-9	4.0	1.88	×	◎

## 【0050】

【効果】以上の如き本発明によれば、特定の染料を混合して使用することによって、マゼンタ色の彩度が高いにも係らず、発色濃度、鮮明性及び諸堅牢性、特に耐光性に優れたフルカラー画像を与える熱転写シートを提供することが出来る。

## 【0051】

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1、2及び6の色度図

【図2】参考例3、実施例9、10及び11の色度図

【図3】参考例3、実施例11、20及び29の色度図

【図4】参考例4、実施例12、13及び14の色度図

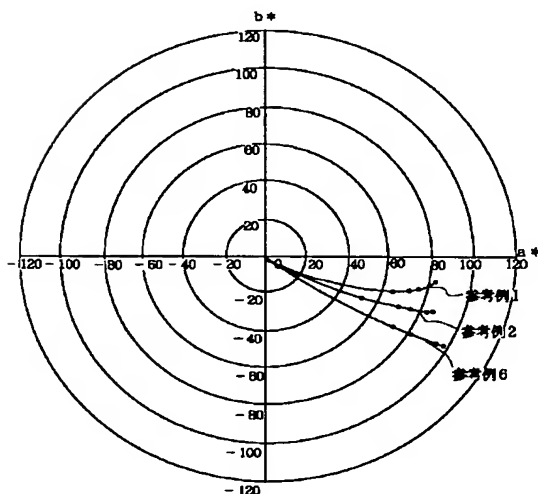
【図5】参考例4、実施例14、23及び32の色度図

【図6】参考例5、実施例15、16及び17の色度図

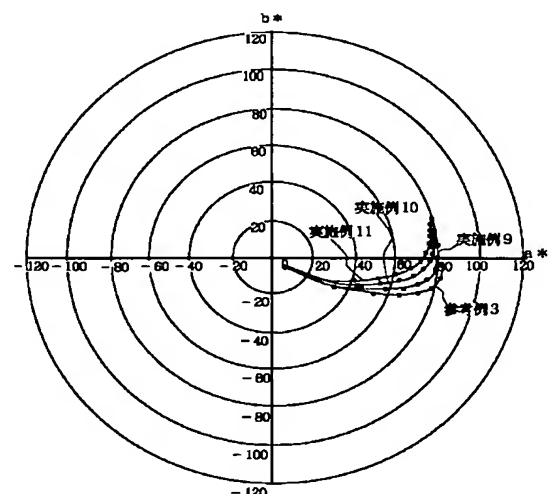
【図7】参考例5、実施例15、26及び35の色度図

30

【図1】

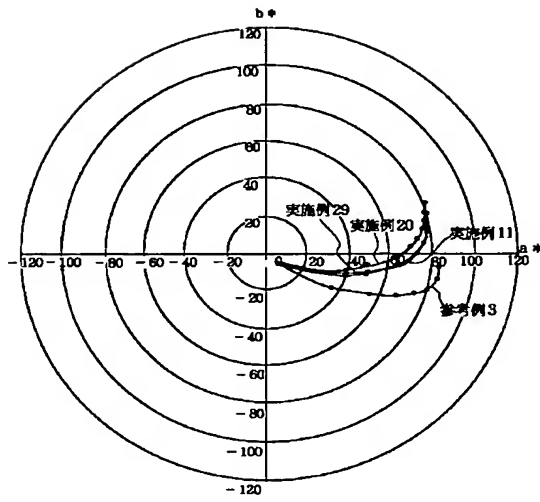


【図2】

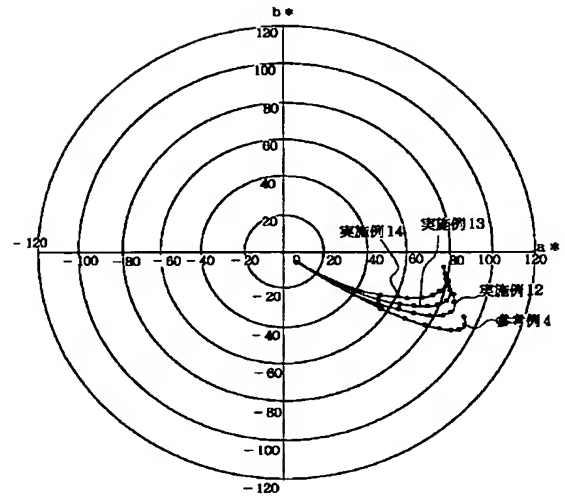




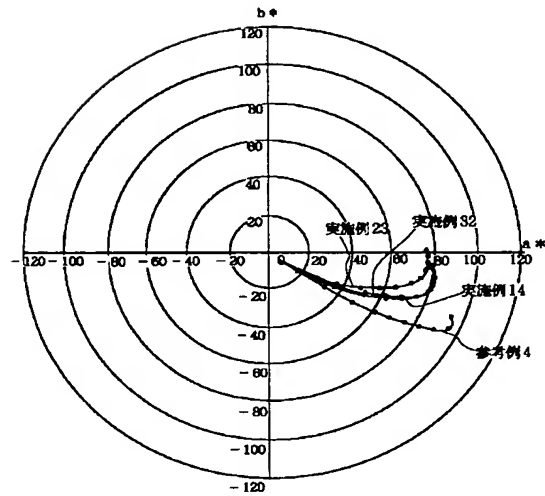
【図3】



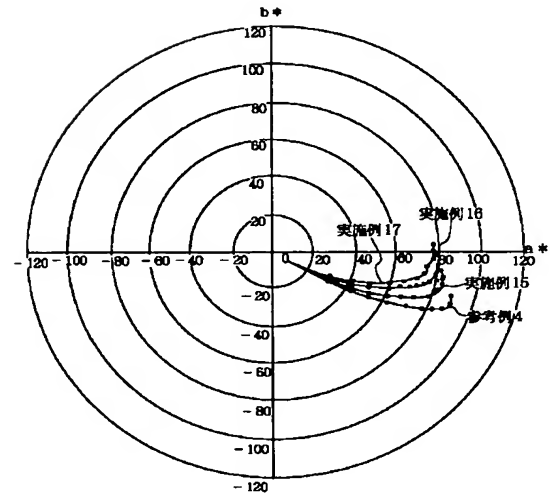
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

